

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-106548

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 F 7/031  
7/004  
7/027

識別記号

5 0 3  
5 0 2

庁内整理番号

9019-2H  
7124-2H  
9019-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)4月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 光重合性組成物

⑰ 特 願 平2-224751

⑱ 出 願 平2(1990)8月27日

⑲ 発 明 者 長 坂 英 樹 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑲ 発 明 者 太 田 勝 子 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

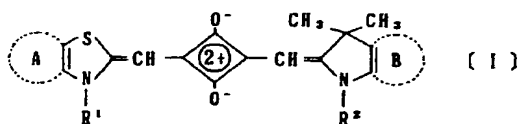
1 発明の名称

光重合性組成物

2 特許請求の範囲

(i) 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と光重合開始系とから成る光重合性組成物において、該光重合開始系が、

(a) 下記一般式〔I〕で表わされるスクアリリウム色素、



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々置換基があっても良いアルキル基またはアリール基、環A、環Bは各々置換基があっても良いベンゼン環またはナフタリン環を示す。〕および、

(b) 少なくとも1個のハロゲン化メチル基を有するs-トリアジン化合物から成ることを特徴とする光重合性組成物。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光重合性組成物に関するものである。

特に、長波長領域の光線に対し高感度を示す改良された光重合性組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、光重合系を利用した画像形成法は多数知られている。例えば、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤等からなる光重合性組成物を調製し、この光重合性組成物を支持体上に塗布して光重合性組成物の層を設けた感光材料を作成し、所望画像を像露光して露光部分を重合硬化させ、未露光部分を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法、光による接着強度の変化を惹起させた後、支持体を剥離することにより画像を形成する方法、その他光重合性組成物層の光によるトナー附着性の変化を利用した画像作成方法等がある。これらの方法に応用される光重合性組成物の光重合開始剤として

は従来、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルケタール、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジル、あるいはミトラケトンなどが用いられてきた。

これらの光重合開始剤は400nm以下の紫外線領域を中心とした短波長の光線に対し感応し得る機能を有していた。

近年、画像形成技術の発展に伴い可視領域の光線に対し高度な感応性を有するフォトリソグロマーが強く要請される様になってきた。例えば、アルゴンイオンレーザーの488nmの発振ビームを用いたレーザー製版方式は将来有望視される技法の一つと考えられており、これに対応して500nm前後迄感度域を拡張した光重合開始系が多数提案されている。更に、最近に至っては、600nmを超える長波長光線に対応した光開始系の研究が活発化してきた。それらの応用技術の一つは、He-Neレーザーや半導体レーザーを用いたレーザー製版であり、他の一つは光重合系を用いたフルカラー画像の複製技術である。

製技法において要請される課題の一つは長波長、特に600nmを超えた領域の光線に対する感材感度の向上であるが、更に、光開始系の感材中における溶解安定性や特にフルカラー複製技術においては適切な分光感度が要求される。我々は、先に、スクアリウム色素と特定のトリアジン化合物との組合せからなる光開始系を提案したがその溶解安定性や分光感度特性は必ずしも充分ではなかった。本発明は、これらの問題点を改善すべく検討を重ねた結果なされたものである。従って、本発明の目的は、長波長、特に600~700nmの領域の光線に対し高感度であり、溶解安定性に秀れ、かつ良好な分光感度特性を具備した光開始系を提供することにある。

〔課題を解決する為の手段〕

我々は、これらの諸問題が特定の構造のスクアリウム色素とs-トリアジン化合物とを組合せた系により解決できることを見出した。

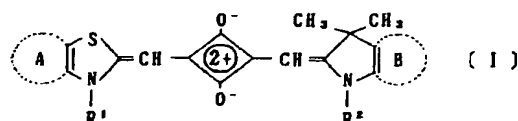
すなわち、本発明の要旨とする所は、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と光重合開始系と

後者に関しては、古くは特公昭46-41346号明細書に記載されており、同明細書によれば、青、緑、赤色光に対応した各光重合開始剤とカラーカプラーを含有する小滴状光重合性組成物をゼラチン膜中に各々分散したものを三層塗布し、感光層を形成する。次いでカラー画像光線を照射して発色現像液で処理すれば未硬化部分が発色しフルカラー画像が得られるという技術を開示している。また、この思想をマイクロカプセルを用いた感圧発色の手法と組合せた応用技術も提案されている。例えば、特開昭62-143044号明細書にその記載が見られる。同明細書によれば、各三色光線に感応する光重合開始剤と各ロイコ色素を含む光重合性組成物をマイクロカプセルに充填しシート上に塗布する。これをカラー画像光線に露出した後、未硬化部分のカプセルを発色シート上に加圧破壊、転写して各黄、マゼンタ、シアンの発色をうながし、フルカラー画像を得ている。〔発明が解決しようとする課題〕

以上述べたレーザー製版やフルカラー画像の複

から成る光重合性組成物において、該光重合開始系が、

(a) 下記一般式〔I〕で表わされるスクアリウム色素、



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々置換基があっても良いアルキル基またはアリール基、環A、環Bは置換基があっても良いベンゼン環またはナフタリン環を示す。〕および、

(b) 少なくとも1個のハロゲン化メチル基を有するs-トリアジン化合物から成ることを特徴とする光重合性組成物に存する。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物において第一の必須成分として含まれるエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物（以下、「エチレン性化合物」と略す）とは、光重合性組

成物が活性光線の照射を受けた場合、第二の必須成分である光重合開始系の作用により付加重合し、硬化するようなエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であって、例えば前記の二重結合を有する単量体、または、側鎖もしくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体である。なお、本発明における単量体の意味するところは、所謂高分子物質に相対する概念であって、従って、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーをも包含するものである。

エチレン性不飽和結合を有する単量体としては例えば不飽和カルボン酸、それとモノヒドロキシ化合物とのエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸および前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

ゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ビロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸およびエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸およびジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸およびペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオールおよびグリセリンの縮合物等がある。

その他本発明に用いられるエチレン性化合物の例としてはエチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物などが有用である。

前記した主鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は、例えば、不飽和二価カルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポ

前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルは限定はされないが、具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等がある。

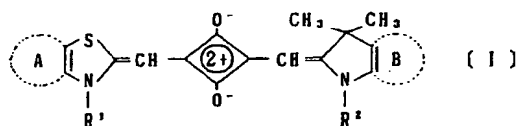
芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レ

リエステル、不飽和二価カルボン酸とジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド等がある。側鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は側鎖に不飽和結合をもつ二価カルボン酸例えばイタコン酸、プロピリデンコハク酸、エチリデンマロン酸等とジヒドロキシまたはジアミン化合物との縮重合体がある。また側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基をもつ重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリエピクロールヒドリン等とアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸との高分子反応により得られるポリマーも好適に使用し得る。

以上記載したエチレン性化合物の内、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの単量体が特に好適に使用できる。

次に、本発明の光重合性組成物の第2の必須成分である光重合開始系について説明する。本発明の光重合開始系は2種成分の組合せから構成され

ており、その第1の成分は(a)は、下記一般式(1)で表わされるスクアリリウム色素である。



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は置換基があっても良いアルキル基またはアリール基、環A、環Bは各々置換基があっても良いベンゼン環またはナフタリン環を示す。)

従来、スクアリリウム色素は感光層中において十分な溶解性を有するものが少なく、析出し易い傾向を有しており、その結果、安定した感光特性が得にくい欠点を有していた。また、スクアリリウム色素の多くは600nm~700nmの光線、即ち、赤色光に対応した増感剤となり得る為、フルカラー画像複製の為の赤感感材に利用できるが、分光感度特性は必ずしも充分でなかった。その傾向は長波長対応である赤感感材において特に顕著であるが、その原因は所望しない短波長側へ大き

くスソ引きしている為である。例えば、赤感感材の場合、500~600nmの領域において望ましくない感光を生じ、結果的に色再現性を悪化させる。この分光感度特性を評価する為のパラメータとしては、赤感感材の場合は、650nm対応感度の550nm対応感度に対する比率の大きさにより評価し得る。つまり、この比率の値が大きい程分光感度特性ひいては色再現性が良好であることを意味する。以後、この値を分光感度値と略記する。

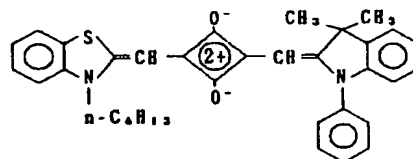
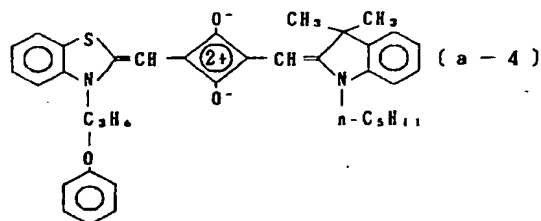
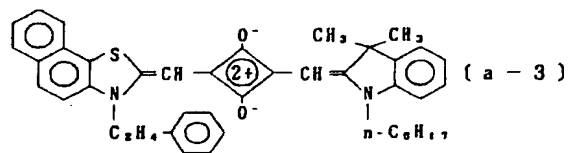
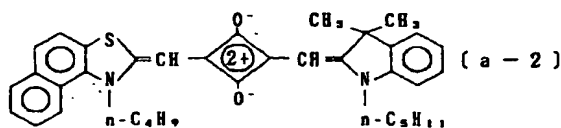
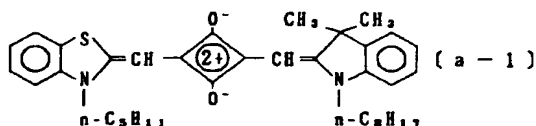
従来のスクアリリウム色素において、前記の溶解安定性と分光感度特性との両者を満足させることは困難であったが、我々は前記の一般式(1)の色素が良好な特性を有することを見出した。

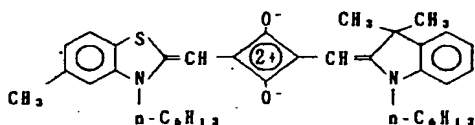
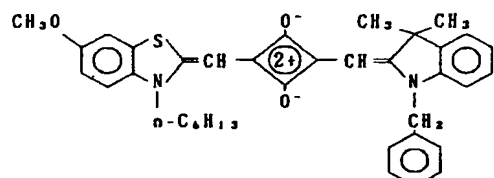
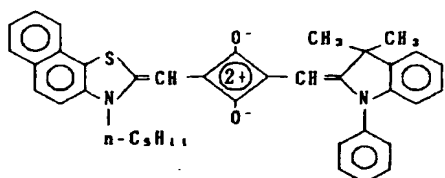
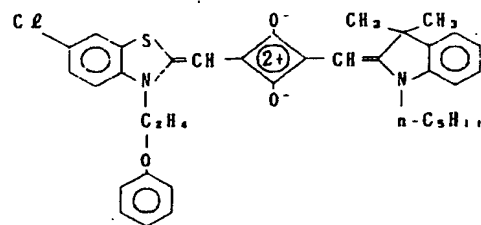
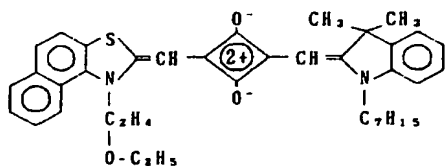
前記一般式の $R_1$ 、 $R_2$ は、好ましくはアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基であり、アリール基であればフェニル基、ナフチル基である。これらは更に置換基を有していてもよく、用いられる置換基としては、フェニ

ル基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

環A、環Bは置換基があってもよいベンゼン環、ナフタリン環であり、好ましい置換基としては、メチル基、エチル基の様なアルキル基；メトキシ、エトキシ基の様なアルコキシ基；塩素、臭素の様なハロゲン原子が好ましい。

このような条件を満たすスクアリリウムとして好適なものを例示すると、次のような化合物が挙げられる。( )内は化合物の略号である。





以上、例示した本発明に用いられるスクアリウム色素は、常法に従い、例えば、H. E. Sprengrer 著 Angew. Chem. internat Edit 6 553 (1967) に記載の方法により調製することができる。

次に、本発明の光重合開始系を構成する第2の成分(b)について述べる。

成分(b)は少なくとも1つのモノ、ジ、トリハロゲン置換メチル基が s-トリアジン環に結合した s-トリアジン誘導体である。これらは、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969)、米国特許3,987,037号明細書、F. C. Schaef et al, J. Org. Chem., 29, 1527 (1964) 記載の化合物が挙げられる。以下、これらの化合物を具体的に例示するが( )内の文字は、以後用いる化合物の略号である。それらは、例えば、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-s-トリアジン〔b-1〕、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン〔b-2〕、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン〔b-3〕、2-ベンジルチオ-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、

2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(α,β-トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロルメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-s-トリアジン〔b-4〕、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロメチル)-s-トリアジン等である。これらの内、特に好適なものは、例えば、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、

ル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブロムメチル) - s - トリアジン等トリクロルまたはトリブロムメチル基が2個以上含まれるs - トリアジン類があげられる。これらs - トリアジン類は、上記文献に従って、対応するニトリル化合物を臭化アルミニウムと塩化水素の存在下で反応させるか、対応するイミデートを経由して合成することができる。

本発明の光重合開始系は前述の(a)、(b)二成分の組合せによりはじめて顕著な効果を発揮し得るが、その使用割合は(a):(b)の重量比で、好ましくは、1:30ないし10:1の範囲、特に好ましくは、1:15ないし4:1までの範囲である。また本発明の光重合性組成物に含まれる光重合開始系、即ち(a)成分、(b)成分の合計量は、前記エチレン性化合物に対して重量比率で好ましくは0.1%ないし30%であり、特に好ましくは0.5%ないし20%の範囲である。

本発明の光重合性組成物は前記の各構成成分の他に、その使用目的に応じて、更に、他の物質

を添加混合することができる。

例えば、皮膜形成能や粘度調節能を必要とする場合は有機高分子物質を結合剤として添加すれば良い。その具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、それらのエステル化物、マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等の単独もしくは共重合体、その他、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート、アセチルセルロースまたはポリビニルブチラール等が挙げられる。これらの結合剤は前記エチレン性化合物に対し重量比率で好ましくは500%以下、特に好ましくは200%以下の範囲で添加混合することができる。

その他、ヒドロキノン、p - メトキシフェノール、2, 6 - ジーtert - ブチル - p - クレゾールなどの熱重合防止剤；有機または無機の染料から成る着色剤；ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、トリエチレングリコールジカ

ブレート等の可塑剤、その他、三級アミンやチオールのような感度改善剤などの添加剤も加えることができる。

本組成物をカラー画像の複製技法に応用する場合は、色素前駆体、例えば、特公昭46-41346号明細書に記載されている様な常用カラー写真フィルムに用いられている様な発色材料や感圧色素の技術分野などで良く知られている色素ロイコ体を添加することができる。色素ロイコ体としては、例えば、トリアリールメタン、ビスアリールメタン、キサントゲン化合物、フルオラン、チアジン化合物やその部分骨格としてラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン構造を形成させた化合物などが包含される。

以上述べた各種添加剤の好ましい添加量は、光重合性組成物の固形分に対する重量比率で熱重合防止剤2%以下、着色剤20%以下、可塑剤40%以下、色素前駆体40%以下の範囲である。

本組成物を用いて作製される感光材料の形態は使用目的に応じて適宜選択することができる。

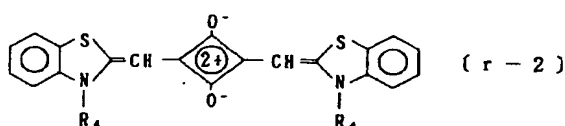
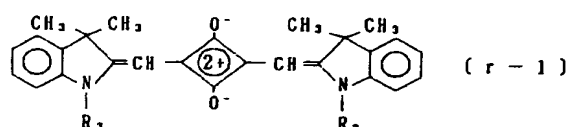
例えば、無溶媒または適当な溶剤で希釈してシート、例えばポリマーシート、紙、金属シート上に塗布、乾燥し、必要に応じて酸素遮断の為のオーバーコート層を更に上層に設けた形態、異相媒質中に小滴分散した複数種の感材を多層塗布した形態、該組成物をマイクロカプセル中に内包させシート上に塗布した形態など種々の選択が可能である。

本発明の組成物に適用し得る露光光源としては特に限定されないが、例えば、カーボンアーク、高圧水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー等600nm以上の可視光線を含む光源が特に好適に使用し得る。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例、比較例中で用いているスクアリウム色素およびs-トリアジンの略号は明細書中に例示したものならびに下記の化合物に対応している。



#### 実施例1～8および比較例1～4

評価項目の溶解安定性と分光感度値は各々下記の方法に従って得た評価結果を表わしたものである。

#### 溶解安定性

この項目は安定的な溶解性の度合いを評価したものである。ペンタエリスリトールトリアクリレ

ート中にスクアリウム色素1重量%、s-トリアジン化合物を5重量%添加し、加温溶解後室温にて放置する。一ヶ月間放置後、前記添加物の析出が認められない場合を「良好」、わずかに析出した場合を「やや良好」、結晶析出が顕著な場合を「不良」とした。

#### 分光感度値

この項目は赤色光分光感度特性を評価、測定したものである。メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体(重量平均分子量45,000、共重合比85/12)2g、ペンタエリスリトールトリアクリレート8gをメチルエチルケトン120g中に溶解し、感光液原液を調製した。この原液を分け取り、表-1に記載したスクアリウム色素1重量%(対固形分)およびs-トリアジン5重量%(対固形分)を添加して試料感光液を調整した。得られた各感光液を砂目立てかつ陽極酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用い、乾燥膜厚1.6μmとなる様に塗布し、次いで70℃、3分間乾燥した。

表 - 1

	スクアリウム色素	s-トリアジン	溶解安定性	分光感度値
実施例1	a-1	b-1	良好	3.4
" 2	a-2	"	"	4.1
" 3	a-3	"	"	4.3
" 4	a-4	"	"	3.5
" 5	a-1	b-2	"	3.4
" 6	a-2	"	"	4.0
" 7	a-3	b-3	"	4.2
" 8	"	b-4	"	4.1
比較例1	r-1(R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> -)	b-1	やや良好	2.2
" 2	r-1(R <sub>2</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -)	"	良好	2.0
" 3	r-2(R <sub>4</sub> =C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -)	"	不良	3.0
" 4	r-2(R <sub>4</sub> =φ-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -)	"	不良	3.2

その表面に更にポリビニルアルコール水溶液を塗布し、乾燥膜厚3μmのオーバーコート層を設け、感光材試料を作成した。次に、これらの試料に対し分光照射装置("RM-23-1"、ナルミ社製)を用いて一定時間露光した後、現像液(ブチルセロソルブ9重量%、ケイ酸ソーダ1重量%を含む水溶液)により現像を行ない各波長に対する光硬化速度を求めた。ここにおける分光感度値は赤色光対応のそれを示しており、即ち、650nmの光線に対応する光硬化速度の550nm対応のそれに対する比率として求めた値である。この値は、赤色光対応の感度をそれより短波長側へスソ引きしている感度に比較した場合の大きさを示しており、この値が大きい程、良好な分光感度を有していることを示している。表-1で明らかな様に本願発明の光開始系は良好な溶解性と分光感度特性との両者を具備していることが分かる。

( 発 明 の 効 果 )

本発明により600~700nmの波長の光に対し、特に優れた感度を示すと同時に保存安定性にも優れた光重合性組成物を得られる。

出願人 三菱化成株式会社  
代理人 弁理士 長谷川 一  
(ほか1名)